

7/5/2006



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95105175.X

[51]Int.Cl⁶

H01L 23/29

[43]公开日 1996年4月3日

[22]申请日 95.4.28

[30]优先权

[32]94.4.30 [33]JP[31]114113/94

[71]申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 片冈一郎 森隆弘 山田聪

盐冢秀刚 小森绫子

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 杨晓光

H01L 31/0203 H01L 31/04

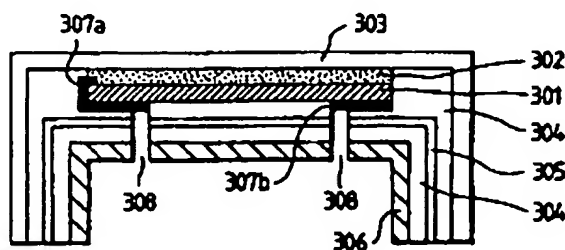
H01L 31/18 H01L 21/56

权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 透光树脂密封的半导体及其制造方法

[57]摘要

本发明的目的是提供一个透光树脂密封的半导体，其在抗气候性，耐热性，阻燃性方面是非常好的，由于使湿气穿透最小，限制了光电元件长期使用特性变坏的情况，具有保护半导体器件所要求的橡胶弹性，具有不燃的或阻燃的表面覆盖材料。为实现上述目的采用下述结构，在光电元件的入射光表面上面设置覆盖材料，其包括一透明的填充物 102，该填充物是交联的多组分共聚物，该共聚物包括作为主要成分的氟、偏氟乙烯和六氟丙烯。



权 利 要 求 书

1. 一种透光树脂密封的半导体, 包括一种在光电转换器的入射光表面上覆盖的材料, 并包括一种交联多组分共聚物, 该交联多组分共聚物包含偏氟乙烯和六氟丙烯作为主要成分。

2. 按照权利要求 1 的一种透光树脂密封的半导体, 其中多组分共聚物是二元共聚物, 其包括 50—85 摩尔%的偏氟乙烯和 15—50 摩尔%的六氟丙烯; 或者是三元共聚物, 其包括 50— x —85— x 摩尔%的偏氟乙烯, 15—50 摩尔%的六氟丙烯, x 摩尔%的四氟乙烯(x 是 1 到 30), 或者是它们的混合物。

3. 按照权利要求 1 的一种透光树脂密封的半导体, 其中, 多组分共聚物在聚合物链的末端有溴原子, 而且由有机过氧化物用溴原子的交联位置进行交联。

4. 按照权利要求 1 的一种透光树脂密封的半导体, 其中覆盖材料包括硅烷偶合剂。

5. 按照权利要求 1 的一种透光树脂密封的半导体, 其中, 位于该覆盖材料上面的表面膜含 40—60(重量)%的氟。

6. 按照权利要求 5 的一种透光树脂密封的半导体, 其中表面膜是乙烯—四氟乙烯共聚物。

7. 按照权利要求 5 的一种透光树脂密封的半导体, 其中表面

膜不进行拉伸处理。

8. 按照权利要求 1 的一种透光树脂密封的半导体,其中光电元件与半导体光敏层一起在导电衬底上形成,作为光电转换器和透明导电层。

9. 按照权利要求 8 的一种透光树脂密封的半导体,其中半导体光敏层是一种非单晶半导体薄膜。

10. 按照权利要求 9 的一种透光树脂密封的半导体,其中非单晶半导体薄膜是非晶硅。

11. 一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中,在光电元件入射光表面上的覆盖材料包括二层,一层是填充物,另一层是设置在该填充物上面的表面膜;

该方法包括下述步骤:

其中的一个步骤是,在主要由含氟的多组分共聚物组成的树脂中,添加交联剂,并形成一层膜,以制备薄片状的填充物,其中多组分共聚物包含偏氟乙烯和六氟丙烯作为它的主要成分;以及

另一步骤是,把含氟树脂的填充物层和表面膜叠加在光电元件上面之后,热粘合光电转换器元件、填充物和表面膜,并同时交联填充物。

12. 一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中,位于光电转换器入射光表面的覆盖材料包括两层,一层是填充物,另一层是位于该填充物上面的表面层,

该方法包括下列步骤，

其中一个步骤是，把主要由包含偏氟乙烯和六氟丙烯作主要成分的含氟的多组分共聚物组成的树脂和交联剂一起溶解到溶剂中，把溶解后得到的最终溶液涂覆到光电转换器上面，然后进行干燥，结果在光电转换器上面形成填充物；以及

另一步骤是，把含氟树脂的表面膜叠加到填充物上，此后把填充物和表面膜进行热粘合，同时交联填充物。

13. 一种制造透光树脂密封的半导体的方法，其中，位于光电转换器入射光表面的覆盖材料包括两层，一层是填充物，另一层是位于该填充物上面的表面层，

该方法包括下列步骤，其中一个步骤是把主要由包含偏氟乙烯和六氟丙烯作主要成分的含氟的多组分共聚物组成的树脂和交联剂溶解到溶剂中制备填充材料，然后把填充材料涂覆到含氟树脂的表面膜上面，然后进行干燥，再把该填充材料叠加到表面膜上；以及

另一步骤是把填充材料和表面膜叠加到光电转换器上面，结果填充材料和光电转换器相互接触，此后热粘合填充材料和光电转换器，同时交联填充材料。

14. 按照权利要求 11 到 13 中任何一个的一种制造透光树脂密封的半导体的方法，其中，多组分共聚物是二元共聚物，其包含 50—85 摩尔%偏氟乙烯和 15—50 摩尔%六氟丙烯，或者是三元

共聚物,其包含 $50-x-85-x$ 摩尔%偏氟乙烯, $15-50$ 摩尔%六氟丙烯和 x 摩尔%四氟乙烯(x 是 1 到 30),或者它们的混合物。

15. 按照权利要求 11 到 13 中任何一个的一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中填充物在热粘合时用有机过氧化物进行交联。

16. 按照权利要求 11 到 13 中任何一个的一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中,把硅烷偶合剂加入到填充物中。

17. 按照权利要求 11 到 13 中任何一个的一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中表面膜是乙烯-四氟乙烯共聚物。

18. 按照权利要求 11 到 13 中任何一个的一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中表面膜不进行拉伸处理。

19. 按照权利要求 11 到 13 中任何一个的一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中通过在导电衬底上提供作光电转换器的半导体光敏层和透明导电层而形成光电转换器。

20. 按照权利要求 11 到 13 中任何一个的一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中半导体光敏层是非单晶半导体薄膜。

21. 按照权利要求 11 到 13 中任何一个的一种制造透光树脂密封的半导体的方法,其中非单晶半导体薄膜是非晶硅。

说明书

透光树脂密封的半导体及其 制造方法

本发明涉及一种透光树脂密封的半导体及其制造方法,更具体地说,涉及太阳能电池组件及其制造方法。该太阳能电池组件包括一个光电转换器,其中,在具有导电表面的衬底上面形成作为光转换元件的半导体光敏层和导电层。太阳能电池在热阻和阻燃性方面是非常好的。

现在,全世界都在越来越注意环境问题。特别是,由于放出二氧化碳(CO_2)引起全球变暖越来越严重,则需要不排出 CO_2 的清洁能源越来越强烈。希望太阳能电池作为一种清洁能源,因为安全和容易控制。

有各种类型太阳能电池;典型的例子是结晶硅太阳能电池,多晶硅太阳能电池,非晶硅太阳能电池,硒化铜铟太阳能电池和复合半导体太阳能电池。其中,把薄膜结晶硅太阳能电池,化合物半导体太阳能电池和非晶硅太阳能电池作为各个领域积极研究和开发的对象,因为能用相对低的成本使太阳能电池应用到许多领域。

尤其是,由非晶硅型太阳能电池典型代表的薄膜太阳能电池,其中把硅淀积在其上具有导电表面和透光导电层的金属衬底上,该太阳能电池的重量轻,抗冲击性和柔性好,被认为是上述太阳能电池中最有希望的组件。柔性的太阳能电池组件要求采用透光覆盖材料覆盖入射光的表面保护内部太阳能电池,和把硅淀积在玻璃衬底上的情况不同。

对于覆盖材料的上述表面,可能考虑下述结构,其中,把象氟树脂膜或者氟树脂涂层那样的透光的氟化聚合物薄膜涂覆在最顶面 and 把各种透光有机热塑性塑料涂覆在其内部。采用这种结构是基于下列事实,氟化聚合物对于抗气候性和抗水性是非常好的,因为气候环境和水使表面变黄、模糊不清和沾污使透光度减少,使太阳能电池组件的转换效率降低,而且透光的有机热塑性塑料是很便宜的,可能用大量的该材料作为填充物质,保护半导体的光电元件。

图 6 表示一个太阳能电池组件的一个例子。

该太阳能电池组件包括一个氟化聚合物薄膜 601,一个热塑性材料透光的有机树脂 602,一个光电元件 603 和一个绝缘层 604。该太阳能电池的结构,在背面也采用接收光的有机树脂作为表面。

更具体地说,氟化聚合物膜 601 包括象乙烯—四氟乙烯共聚物 (ETFE) 膜或者聚氟乙烯 (PVF) 那样的氟树脂膜,热塑性透明有机树脂 602 由乙烯—乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、丁醛树脂等制成,绝缘层 604 由包括尼龙膜和铝分层的 Tedlar 膜的不同有机树脂膜选

出。在该太阳电池组件中，热塑性透明有机树脂 602 作为粘合剂，其把光电元件 603 粘合到氟树脂膜 601 和绝缘层 604，并且作为防止太阳能电池向外刮伤和冲击的填充物。

然而，上述那样结构的太阳能电池组件，具有一个覆盖材料的表面和作为填充物的热塑性透明的有机树脂，由于该组件要在室外暴露长达 20 年之久会使树脂部分凝结，或者由于化学键中的配对的双键增加会使树脂变黄，这必然使树脂的透光度和太阳能电池组件的转换效率降低。当组件具有覆盖表面材料或其它构成材料使用时，或者在较高温度使用组件时，问题就更严重。

而且，众所周知，当组件使用 EVA 填充物和处于超过 80℃ 或者较高温度时，表面会加速变黄。在丁醛树脂填充物的情况，吸湿性是相对地高，并且湿气容易侵袭光电元件的损伤部分。光电元件的湿气和电场，使包括收集电极等的金属由于重复电离和沉淀而再生长；当上述反应进一步进行时，在光电元件中可能形成短路，分离的电荷不能向外部引导，从而降低了转换效率。丁醛树脂具有另外一个问题，即在高温高湿条件下，透明度降低。

为解决这些问题，日本专利申请公开 No. 4-76229 公开了一种保护膜，该膜具有下述树脂派生的一个组分，该树脂包括全氟亚烷基和活性氢，用于在衬底和衬底中形成的 Cds/cdTe 型太阳能电池。对于上述的树脂，叙述了由 Asahi Glass Co., Ltd. 生产的一种产品（商品名为 Lumiflon）。按照日本专利申请公开 No. 4-76229, Lu-

miflon 是含氟的聚合物,其数均分子重量通常为 20,000 到 80,000, 还包含全氟亚烷基和侧链上的活性氢(更具体的说是 OH 基团), 通过与密胺或带有异氰酸酯基团的化合物的反应,产生一交联的聚合物。

此外,在该例说明书中,日本专利申请 No. 4—76229 还公开了一种保护膜,通过交联具有异氰酸酯或者酚醛型酚树脂的上述 *Lumiflon* 使该保护膜获得非常好的抗湿性。然而,其中公开的涂覆工艺要求在太阳能电池的最上面设置涂层;也就是,用上述交联混合的树脂的适用期通常是短的,混合交联后,没有一个是长的。实际上,通过保护具有粘合剂的异氰酸酯,延长适用期。然而,如上所述,利用涂层结构,使树脂的表面膜分层产生下述问题,即不产生交联反应,因为在树脂交联期间,粘合剂不分解不挥发。

另一方面,在使树脂交联后,则难于使表面膜分层,因为交联后的产品缺乏足够的粘性和粘合度。而且,当交联剂是密胺时,众所周知不影响粘合剂。因此,应当在太阳能电池组件的最上面使用上述树脂。但是,该树脂的表面硬度是低的,容易受到室外砂石和灰尘的损伤,该物质会聚集在受伤的部分,由此可能遮挡太阳光。根据树脂分层的方式,简单地采用涂层可能产生针孔和包含灰尘、湿气和氧可能穿透光电元件。人们还知道,为了保护太阳能电池,用具有橡胶弹性的材料制造厚的涂层,可有效地防止由于温度变化产生弯曲和热膨胀差引起的太阳能电池的损伤。但是,采用涂覆方法制造厚的

树脂涂层实际上是困难的,由于电气布线或其它情况在太阳能电池表面产生凹凸部分可能损伤元件和对其不能给以充分的保护。此外,上述的商品 *Lumiflohn* 不具有橡胶弹性。

实际上没有找到任何一种有机表面涂层材料具有高水平的耐气候性和耐潮湿性的特性。

只利用 *EVA*, 因为其具有: (1) 长的适用期限(寿命), (2) 相对好的耐气候性, (3) 能粘合到各种衬底上, (4) 容易交联, 以及 (5) 便宜; 但 *EVA* 和很多其它透明有机树脂一样容易燃烧。由于可燃性, 光电池是不适用在密集的居民住宅区的, 不论是安装在集成的屋面材料上面太阳能电池组件情况, 还是安装在框架上的太阳能电池阵列的情况。预计把太阳能电池组件转换成耐燃性和耐燃性, 对于将来在公共建筑物中安装太阳能电池组件是很重要的。

为了克服这些问题, 用玻璃涂覆应该是最合适的, 因此, 大量试用玻璃密封太阳能电池。然而, 用玻璃涂覆有下述问题, 例如, 柔性, 耐冲击性, 减轻重量和降低成本。另外, 即使用玻璃涂覆, 当背面不是由耐热材料制成时, 通过利用框架可以把太阳能电池元件装在背面; 它可能是可燃材料。由此可见, 作为太阳能电池的高性能的填充物, 氟橡胶可能是选择物。

1979 年, 由 *Jet propulsion laboratory, US Department of Energy* 报告, 题目为“关于太阳能电池密封试验方法、材料、特性、工艺的研究”公开了利用氟橡胶(商品名为: *Viton*, 由杜邦公司制造)作

为太阳能电池组件的密封材料。然后,利用上述 Viton,在引证报告中指出,由于不良粘合,在利用晴天天气—氧(O)—测量仪器(Meter)进行耐气候性试验时,Viton 变黄并从表面材料上剥落。因此,直到现在,把氟橡胶商用到太阳能电池密封上还没开始进行。

在上述 Viton 的情况,聚胺或者多羟基化合物可有效地进行交联;已经知道添加各种金属氧化物和盐,作为酸的受体来中和在多羟基化合物或聚胺交联类型的氟橡胶交联过程中产生的酸性物质。例如,将氧化铅或者氢氧化钙加到交联过程中;然而,通常包含多羟基化合物和聚胺的公知的酸受体是不透明的,因此,这种类型的交联氟橡胶是不适合于太阳能电池。也就是,要和聚胺或者多羟基化合物交联的氟橡胶,当作为太阳能电池的填充物时,在光学上变成不透明的橡胶;因此降低太阳能电池的转换效率。即使酸受体是透明的,由于除去 HF 而引起反应,最终的氟橡胶变成褐色。另外,因为交联位置是溴,耐气候性是不好的,认为这是在上述的利用晴天天气—氧(O)—测量仪器(Meter)进行加速试验时变黄的原因。

另一方面,当利用上述的氟橡胶时没有交联,肯定能获得在光学上透明的填充物,但是由于入射光使温度升高,也会产生问题。即,放在屋顶或受热的地方的太阳能电池组件的温度会升到 80℃ 或更高,当在上述情况长期使用时,填充物分会产生蠕变。换句话说,由于不能正确交联,上述的氟橡胶由于离开光电元件的正确位置涂层材料可能鳞剥掉。

因此,本发明的目的是克服这些问题,提供一种太阳能电池及其制造方法,该组件有表面覆盖材料,更具体地说,把填充树脂填充在接收光表面膜和元件之间的空间,该覆盖材料有非常好的耐气候性和耐热性,能很好的粘合到表面膜上面,由于湿气透入最小,使光电元件,由于经过长时间使用,变形变为最小,并且有足够的橡胶弹性,具有足够的厚度,以便保护太阳能电池。

本发明人经过积极研究和开发,发现下述太阳能电池组件是最好的。

即,按照本发明的太阳能电池组件,其中,设置光电元件的入射光一侧表面上的覆盖材料由二层组成,一层是透明填充物,另一层是设置在填充物上的外表面的透明表面层,其中,填充物包括具有两种或多种共聚单体的交联多组分共聚物,含氟量为60%到80%,还包含作为主要成分的偏氟乙烯和六氟丙烯,而表面层由含氟量为40%到60%的一层膜。

按照本发明的太阳能电池组件的制造过程是要制造具有上述结构的太阳能电池组件,并包括下述各步骤。

按照本发明,具有上述结构的太阳能电池组件具有下述功能。

(1)获得的一种覆盖材料具有非常好的阻燃性,并且具有足够的厚度以便给出令人满意的机械强度。但应注意通常使用的EVA具有11 Kcal/g的燃烧热量;一旦覆盖材料起火,则EVA本身不能自动熄灭。为了改善燃烧特性,通过减少EVA的数量进行抗燃;这意

味着减薄 EVA 的厚度,这反过来降低机械强度,并且明显地减少对外力的低抗。

(2)按照本发明的覆盖材料在抗气候性方面是相当好,可能是因为利用氟树脂。不象常规 EVA 在长期使用过程中变黄,太阳能电池的转换效率不降低。

(3)按照本发明的填充材料在抗湿气方面是相当好,因为氟含量是大于或等于 60%。因此,湿气不容易侵袭太阳能电池,不像常规的聚乙烯醇缩丁醛树脂,该树脂在潮湿条件下吸收湿气,而且该填充材料很少使太阳能电池元件短路。并且作为聚乙烯基类树脂最大的缺陷的失去透明性不发生,太阳能电池元件的转换效率不降低。

(4)因为共聚物的交联产品包含多于两种的共聚单体,可以防止在高温使用的填充物软化引起的鳞剥的问题。因为按照本发明在填充材料中使用了氟树脂,表面覆盖材料在耐热方面会相当好。不象利用常规 EVA 的情况,当把 EVA 用在高温情况时,在组合物中使用的抗氧化剂或其它物质挥发以后,它会加速变黄。按照本发明的填充材料,太阳能电池的转换效率不会降低。而且,当在填充材料层中包含偶合剂时,会改善粘合性。

(5)覆盖层在抗气候性方面是非常好的,因为在表面膜中使用了乙烯—四氟乙烯共聚物,该材料本身的抗气候性是非常好,由于在填充物中还加入氟树脂,又增加了抗气候性。

(6)此外,在以后处理时,如果表面膜没受到成形处理,并且它由

乙烯—四氟乙烯共聚物组成，覆盖层在工作性能方面是非常好的；即在工作中当弯曲太阳能电池组件的端部，可以防止表面膜的龟裂或断裂。

图 1 是表示透光树脂密封的半导体器件的一个实施例的简单剖视图。

图 2A 和图 2B 表示在图 1 所示的太阳能电池组件中采用的光电转换器的基本结构的实施例，图 2A 是简略剖视图，图 2B 是顶视图。

图 3 是表示按照本发明的太阳能电池组件的简图剖视。

图 4 是按照本发明的另一个太阳能电池组件的简单剖视图。

图 5 是用于比较目的的一个太阳能电池组件的简图剖视图，以及

图 6 是用比较目的另一个太阳能电池组件的简图剖视图。

现在参考附图，详细说明按照本发明的透光树脂密封的半导体。

图 1 表示按照本发明的太阳能电池组件结构的轮廓。太阳能电池组件包括光电元件 101，其是光电转换器，表面填充物 102，表面膜 103、背表面填充物 104，背表面覆盖膜 105，和强化板 106。在该太阳能电池组件中，光从外面进入表面膜 103，达到光电元件 101。在光电元件 101 上产生电动势，通过输出端(未表示)输出到外部。

光电元件 101

在本发明的光电元件 101 中，至少在导电衬底上形成半导体光

敏层作为光电转换器。其简略结构如图 2A 和图 2B 所示的实施例。如图 2A 和图 2B 所示,光电元件 101 包含具有导电表面的衬底 201,背面反射层 202、半导体光敏层 203,透明导电层 204 和收集电极 205。

导电衬底 201

导电衬底 201 是光电元件 201 的衬底,同时作为下电极。导电衬底 201 可以由硅、钽、钼、钨、不锈钢,铝、铜、钛、碳板、镀铅的钢板,树脂膜,和形成了导电层的陶瓷组成。在导电层 201 上面可以形成金属层或金属氧化物层,或者金属层和金属氧化物层作为背面反射层 202。金属层可以由 Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni 和 Cu 组成。金属氧化物层可以由 ZnO, TiO₂, SnO₂ 和 ITO 形成。形成上述的金属层和金属氧化物层方法的例子包括电阻加热蒸发淀积,电子束蒸发淀积和溅射。

半导体光敏层 203

半导体光敏层 203 是进行光电转换的部件。比如用于半导体光敏层 203 的材料包括 Pn 结型多晶硅,针状结型非晶硅和类似的材料(包括微晶, α -SiGe 和 α -SiC),还包括化合物半导体,例如, CuInSe₂, CuInS₂, GaAs, CdS/Cu₂S, CdS/CdTe, CaS/InP, CdTe/Cu₂Te。半导体光敏层 203 的形成方法是把熔融硅压成薄层,或者用多晶硅的处理方法热处理非晶硅,等离子体 CVD 用于非晶硅,使用硅烷作为初始材料,或者在非晶硅的情况,采用精确控制如乙硼烷和

磷化氢气体的电导率的方法。在化合物半导体的情况,利用离子电镀,离子束淀积,真空淀积,溅射,和电淀积的方法。

导电层 204

导电层 204 用作太阳能电池的一个侧面电极。例如,用作入射光一侧的导电层 204 的材料包括, In_2O_3 , SnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ (ITO), ZnO , TiO_2 , Cd_2SnO_4 , 以及掺入高浓度杂质的结晶半导体层。例如,形成透明半导体层 204 的方法包括,电阻加热蒸发淀积,溅射,喷涂, CVD 和杂质扩散。

为了有效地收集电流,在透明的导电层 204 上面,以栅格形状设置收集电极 205。例如,用于收集电极 205 的材料包括 Ti , Cr , Mo , W , Al , Ag , Ni , Cu , Sn , 和它们的合金,还包括象银膏那样的各种导电膏。收集电极 205 的形成方法的例子包括利用掩模图形溅射;电阻加热蒸发淀积; CVD; 包括在整个表面上蒸发淀积金属膜和以后通过腐蚀去除不需要部分形成图形的工艺;用光 CVD 直接形成栅电极图形的工艺;形成栅电极负图形掩模和以后进行电镀的工艺;以及印制导电膏并使其固化的工艺。通常使用的导电膏包括银,金,铜,镍,或者分散在粘合剂聚合物中的碳。例如,粘合剂聚合物包括诸如聚酯、环氧树脂,丙烯酸系树脂,醇酸树脂,聚乙酸乙烯酯,橡胶状的、尿烷和酚醛那样树脂。

输出端 206a, 206b

最后,用于输出电动势的输出端 206 被安装在导电衬底 201 和

收集电极 205 上面。按这种方法,用点焊或者焊接,把象铜接头那样的金属导体焊接到导电衬底 201 上面,用导电膏或焊料把金属导体电连接到收集电极 205 上。

按上述方法制备的光电元件 101,根据希望的电压和电流进行串联和/或并联接。可以把光电元件集成在一个绝缘衬底上,以便得到所要求的电压和电流。

背面覆盖膜 105

为了保证在光电元件 101 的导电衬底和外层之间电绝缘,设置了背面覆盖膜 105。选用能与导电衬底电绝缘、阻止热膨胀和收缩,具有长期耐用性和柔性的材料。适合的例子是包含尼龙和聚对苯二甲酸乙二醇酯的膜。

背面填充物 104

背面填充物 104 是用于连接光电元件 101 和背面覆盖膜 105。用于背面填充物 104 的优选材料是能够保证与导电衬底粘合、抗热膨胀和收缩的、长期耐用性和柔性好的材料。例如,合适的材料包括象 EVA、聚乙烯醇缩丁醛、双面涂覆的带、和柔性的环氧树脂粘合剂那样的热熔化材料。

当太阳能电池用在高温的情况,例如,用在由屋面集成的地方,为了在高温时的粘固,交联是所希望的。为了交联 EVA 等材料通常使用有机过氧化物。强化板 106 可以被固定到背面覆盖膜 105 的外面,以便增加太阳能电池组件的机械强度和防止由于温度变化引起

的变形和弯曲。例如,可以利用钢板、塑料板或玻璃纤维强化塑料(FRP)板作为强化板 106。

表面填充物 102

下面,详细地说明在本发明使用的表面填充物 102。

表面填充物 102 是要用于覆盖光电元件 101 的凹凸表面和保证与表面膜 103 相互粘合;表面填充物 102 要求耐气候性、粘合性和耐热性。希望满足这些要求,即主要树脂成分是由两种或大于两种的共聚单体(多组分共聚物)组成的交联共聚物,含氟量为 60—80%,包含作为主要成分的偏氟乙烯和六氟丙烯。在多种成分共聚物中的含氟量超过 60%时,则充分显示出氟树脂的抗气候性以及阻燃性。另一方面,当多种成分的共聚物中的氟含量小于或等于 80%,则在光电元件透明电极和该表面膜的界面保持足够的粘合性。如果粘合性不够,则要降低太阳能电池组件的可靠性,即长期使用期间,湿气可能透入,结果可能引起龟裂。在制造热粘合剂时要考虑到要在高于 240℃ 温度的情况下加热以防止产生的上述龟裂现象,然而,在这种情况下,由于受热,可能损坏太阳能电池元件,因而不能采用。

设置共聚单体的比率,偏氟乙烯(下文简称为 VDF)比六氟丙烯(下文称为 HFP),结果使该共聚物成为橡胶状聚合物。一般,在 VDF 含量是 50—80 摩尔%,则 VDF—HFP 共聚物变成良好的橡胶。当 VDF 含量高时,玻璃转变点趋于降低,并改善低温抵抗力。然而,由于氢键作用,VDF 部分趋于凝结或结晶,但是掺入超过一

定含量的 *HFP* 部分是必需的,以便获得高透明的非晶橡胶,用于覆盖太阳能电池。这样,本发明选用大约 20% 摩尔或更多的含量,掺入 *HFP*,以便提供足够橡胶弹性和透明性。

此外,为了改善耐热性和耐化学性,把四氟乙烯(*TFE*)掺入 *VDF* 和 *HFP* 中,可以采用三元共聚物。在这种情况下,通过用 *TFE* 的部分置换 *VDF*,可以改善物理特性而同时保持橡胶弹性;置换比率最好为 1—30 摩尔%。

下面详细地说明本发明用于交联填充物的有机过氧化物。通过有机过氧化物产生的自由基除掉氢和/或卤素原子形成 C—C 键。用有机过氧化物进行交联。关于有机过氧化物的公知的活化过程是热分解,氧化还原分解,和离子分解,而通常要选用热分解。

根据化学结构的基准,把有机过氧化物分成下列几类:

氢过氧化物,二烷基(烯丙基)过氧化物,二酰基过氧化物,过氧化酮缩醇,过酸酯,过氧化碳酸酯,酮过氧化物。

例如,过氧化氢包括:叔丁基过氧化物,1,1,3,3—四甲基丁基过氧化物,*p*-甲烷氢过氧化物,氢过氧化枯烯,对~~花~~花炔氢过氧化物,二异丙苯过氧化物,2,5—二甲基己烷—2,5—~~di~~di 氢过氧化物,环己烷过氧化物,3,3,5—三甲基己酮过氧化物。

例如,二烷基(烯丙基)过氧化物包括:二叔丁基过氧化物,过氧化二枯基,丁基枯基过氧化物。

例如,二酰基过氧化物包括,二乙酰基过氧化物,二丙酰过氧化

物,二异丁酰过氧化物,二辛酰基过氧化物,二癸酰基过氧化物,二月桂酰过氧化物,双(3,3,5-三甲基己酰)过氧化物,过氧化苯甲酰,间甲基甲酰过氧化物,对氯苯甲酰过氧化物,2,4-二氯苯甲酰过氧化物,过氧琥珀酸酯。

例如,过氧铜缩醇包括:2,2-二叔丁基过氧丁烷,1,1-叔丁基过氧环己烷,1,1-二-(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷,2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3,1,3-二(叔丁基过氧异丙基)苯,2,5-二甲基-2,5-二苯甲酰基过氧己烷,2,5-二甲基-2,5-二(过氧苯甲酰基)己炔-3,正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯。

例如,过酸酯包括:叔丁基过氧乙酸酯,叔丁基过氧异酸酯,叔丁基过氧二戊酸酯,叔丁基过氧新癸酸酯,叔丁基过氧-3,3,5-三甲基己酸酯,叔丁基过氧-2-乙基己酸酯,(1,1,3,3-四甲基丁基过氧)2-乙基己酸酯,叔丁基过氧月桂酸酯叔丁基过氧苯甲酸酯,二(叔丁基过氧)己二酸酯,2,5-二甲基-2,5-二(过氧-2-乙基己酰)己烷,二(叔丁基过氧)间苯二甲酸酯,叔丁基过氧马来酸酯,乙酰环己基磺基过氧化物。

例如,过氧碳酸酯包括:叔丁基过氧异丙基碳酸酯,二正丙基过氧二碳酸酯,二仲丁基过氧二碳酸酯,二(异丙基过氧)二碳酸酯,二(2-乙基己基过氧)二碳酸酯,二(2-乙氧乙基过氧)二碳酸酯,二(甲醇盐丙基过氧)碳酸酯,二(3-甲氧基丁基过氧)二碳酸酯,双-

[4-叔丁基环己基过氧)二碳酸酯。

例如,酮过氧化物包括:乙酰丙酮过氧化物,甲基乙基酮过氧化物,甲基异丁基酮过氧化物和酮过氧化物。

其它的结构,例如,乙烯基(叔丁基过氧)硅烷,已为人们所了解。

上述有机过氧化物的添加量为 0.5—5 重量份/100 重量份填充的树脂。有机过氧化物可与填充物结合使用,以在加热加压下进行交联的键合。根据各个有机过氧化物热分解的温度,设置加热温度和时间。通常热、压的应用,要在分解过程进行 90%以上,优选为 95%时的温度和时期内完成。

为了有效地进行交联反应,选用称交联附加剂的三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)。通常,交联附加剂的数量是填充树脂重量的 1%到 5%。

本发明填充物使用的材料,在抗气候性方面是非常好的,为进一步改善抗气候性和保护填充物下面的层(是入射光一侧),在合成物中使用了紫外光吸收剂。可以使用任何公知的紫外光吸收剂,但是,考虑到使用太阳能电池组件的环境,要选用低挥发性的紫外线吸收剂。同时再外加一点使紫外线吸收剂稳定的光稳定剂,将提供一种抗光干扰的稳定填充膜。

一般认为氟树脂,和耐气候性相比,而热特性相对差些;可以外加抗氧化剂。

假设把太阳能电池组件用在恶劣环境,最好要提高填充物与光

电元件或者最上层表膜之间的粘合性。为此,可以把硅烷偶合剂或有机的钛酸盐化合物加入到填充物中。加入的量按重量比是填充树脂的 0.1—3%,最好是 0.25 到 1%。

例如,硅烷偶合剂包括:乙烯基三氯硅烷,乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷, γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷, β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷, γ -缩水甘油氧丙基甲基二乙氧基硅烷, γ - β -(氯乙基) γ -氯丙基三甲氧基硅烷, N - β (氯乙基)- N -氯丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -氯基丙基甲基二甲氧基硅烷, γ -氯丙基三乙氧基硅烷, N -苯基- γ -氯丙基三甲氧基硅烷, γ -巯基丙基三甲氧基硅烷, γ -氯代丙基三甲氧基硅烷。

为了增加填充物的强度,可以把象玻璃纤维那样的非纺织材料加进去。

表面膜 103

本发明把顶部表面膜 103 设置在太阳能电池组件的顶面,其要求具有下列特性,保证长期暴露在室外的太阳能电池组件的可靠性;要求达到的特性还包括:耐气候性,斥水性、耐沾污性,具有好的机械强度。适用本发明的材料是聚偏氟乙烯树脂,或者乙烯-四氟乙烯共聚物。而聚偏氟乙烯在耐气候性方面是最好的,乙烯-四氟乙烯共聚物在耐气候性和机械强度的兼容性方面是最好的。选用电晕处理和等离子处理,可以改善顶面膜和填充物之间的粘合性。

按照本发明，作为固定太阳能电池的一种部件是，例如，当把它安装到屋顶时，可以把太阳能电池的两端进行弯曲。

为了改善顶膜的机械强度，可以单方向拉伸某些乙烯—四氟乙烯共聚物；则上述膜的特性，降低拉长的折断率，增加抗拉断的强度。

当利用单轴拉伸的膜进行弯曲时，在弯曲的部分首先折断或破裂。这需要防止由于用大曲率或者用高温进行弯曲而引起的缺陷。因此，必须进行长时间麻烦的弯曲工作。按照本发明，发现利用该膜不拉伸性，可以免除麻烦的工作。

下面，利用上述的光电元件、填充物、表面膜、背面覆盖材料说明制造太阳能电池组件的方法。

用表面膜 102 覆盖光电元件 101 光接收表面的各种方法是，一种方法是在溶剂中溶解覆盖树脂后，蒸发掉溶剂；另一种方法是，预先在表面膜上形成填充层，然后在热加压条件下，把它固定在光电元件上；再一种方法是，首先在薄片形成填充物，然后在加压加热条件下把它固定在光电元件上面。

在如上所述的溶剂中溶解填充物 102 的情况，同时用各种附加剂，例如，交联剂，硅烷偶合剂，紫外线(UV)吸收剂，抗氧化剂等，混合填充材料。在光电元件上面覆盖混合物，然后，在不进行交联反应的那种温度下进行干燥，同样，在薄片上形成填充物的情况下，预先混合附加剂和填充材料；但要如此调整形成温度，使其不进行交联反应。

在预先在光电元件 101 上或在表面膜 103 上形成填充物的情况下,通过把背面填充物 104 和背面覆盖膜 105 叠加在背面,然后加热加压进行固定,再把表面膜 103 叠加在前表面上,通过加压加热进行固定,最后获得太阳能电池组件。在设置加强板 106 的情况,借助于背表面填充物 104 和不同的粘合剂,通过加压就可能把加强板 106 粘合到背面覆盖膜 105 上面。可以同时或者在以后进行此工艺。在薄片上形成填充物时,可以把它插入光电元件 101 和表面膜 103 之间,同样,在压力下进行热粘合,结果制成太阳能电池组件。在加压进行粘合步骤使用的加热温度,应许可进行令人满意的交联反应,并且该步骤所需时间也应满足这个要求。

压合粘结的方法可以是真空叠压、滚动叠压等类似的方法。

通过下述实施例详细说明本发明。

实施例 1

利用图 2A 和图 2B,说明一种制造非晶硅(α -Si)太阳能电池(光电元件)的一种方法。

利用溅射法,在清洁的不锈钢衬底(导电衬底 201)上面,形成一个铝层(膜厚为 5000\AA)和氧化锌层(膜厚为 5000\AA)作为背面反射层 202。下一步骤,用等离子 CVD 法,由 SiH_4 、 PH_3 和 H_2 的混合气体制造 n 型 α -Si 层,由 SH_4 和 H_2 的混合气体制造 i 型 α -Si 层,并且由 SiH_4 , BF_3 和 H_2 的混合气体制造 p 型微晶 $\mu\text{C-Si}$ 层。形成由 150\AA 厚的 n 型层/ 4000\AA 厚的 i 型层/ 100\AA 厚的 p 型层/ 100\AA

厚的 n 型层/ 800\AA 厚的 i 型层/ 100\AA 厚的 p 型层形成的串联型的 α -Si(非晶硅)光电转换半导体层(光敏半导体层 203)。

利用电阻加热方法,通过在氧气下蒸发铟形成 In_2O_3 (厚为 700\AA) 的薄膜,作为透明导电层 204。利用银膏通过丝网印刷形成电收集极(电气收集电极 205)的栅状电极。最后,利用不锈钢焊料 208,把作为负端 206b 的铜接头连接在不锈钢衬底上面。作为正端的 206a,通过利用导电胶 207 把银箔带粘合到收集电极 205 成为输出端。于是,制成光电元件。

参考图 3 说明通过覆盖光电元件制造太阳能电池组件的一种方法。

把下列物质溶解在由丙酮和甲乙酮以 3:2 的比例混合的溶剂中:100 重量份的 VDF-HFP 氟橡胶(大约 80 摩尔% VDF 和大约 20 摩尔% HFP 的共聚物,含氟量为 66%:碘交联位置)1.5 重量份的 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化物)己烷作为交联剂,4.0 重量份的三烯丙基异氰尿酸酯作为附加的交联剂,0.5 重量份的 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷作为硅烷偶合剂,0.3 重量份的 2-羟基-4-正辛氧基二苯(甲)酮作为紫外线吸收剂,0.2 重量份的三(单一壬基苯基)亚磷酸酯作为抗氧化剂,以便制备 50%(重量)的氟橡胶溶液。

把光电元件 301 的光接收面涂覆该溶剂,并在 60°C 干燥 30 分钟。重复涂覆/干燥该过程,直到形成大约 200μ 厚的填充层 302 为

止。

制造组件

用上述的填充物覆盖光电元件 301 的入射光一侧的表面,如此设置无定向 ETFE 的表面膜 303(厚度为 50μ),其中一个表面用电晕放电处理,使被处理的表面可以和填充物接触;在背面填充物 304(厚为 460μ ,由 Mobay 制造)包含 EVA 薄片层,背面覆盖膜 305 由尼龙膜(厚度为 63.5μ ,商品名: Dartech,由杜邦制造)组成,以叠层方式设置加强板 306,其由 Galvarium 钢片制成,叠层的顺序是光电元件 301/背表面填充物(EVA)304/背表面覆盖膜(尼龙)305/背表面填充物(EVA)304/加强板(Galvarium 钢片) 306。采用真空叠压制造设备,通过加压,除气,使用温度为 160°C ,经过 20 分制造由氟橡胶覆盖收集光表面的太阳能电池组件。预先把输出端设置在光电元件的背面,在叠压后,可以从预先在 Galvarium 薄钢片中设置的外端开口中引入输出部分。最后,在 90°C ,与叠压材料一起,从光电元件突出的外部 Galvarium 钢片被弯曲到背表面侧,从而改善了组件的强度和安装程度。

下面用所述术语说明由上述方法制造的太阳能电池组件。

实施例 2

参考图 4 说明本发明的实施例 2。

用与实施例 1 相同的方法制造光电元件。

将下述材料混入 100 重量份的与实施例 1 相同的氟橡胶中,1.5

重量份的 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化物)己烷作为交联剂,4 重量份的三烯丙基异氰脲酸酯(TAIC)作为交联附加剂,0.5 重量份的 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷作为硅烷偶合剂,以制备氟橡胶片。即,由加温 70°到 80℃的压滚绕制 VDF-HFP 氟橡胶;以后以小部分加入 TAIC 和硅烷偶合剂;进行滚压;从滚子上移去滚压产品;允许滚子冷却到 50℃,然后把橡胶绕到滚子上,其中加入交联剂,进行均匀地滚压。从那里取下产品的一部分,制成 2mm 厚的薄层。

把上述的氟橡胶薄层 402 放置在光电元件 401 的表面;在其上叠加包含没有压制成形的 ETFE 的表面膜 403(厚为 50 μ m),对其中的一个表面进行电晕处理,被处理的表面和填充物接触;用与实施例 1 相同的方法,进行叠压和后序工序处理,制成太阳能电池组件。其中图 4 的标号 401,403 至 408 分别相应于图 3 中的 301,303 至 308。

实施例 3

用和实施例 1 相同的方法制造太阳能电池组件,所不同的是所用的氟橡胶是含 71%的氟,约 50 摩尔%的 VDF 和 50 摩尔%的 HFP 的 VDF-HFP 共聚物氟橡胶(交联位置:溴)。

实施例 4

除了使用的氟橡胶是含氟为 71%的 VDF-HFP 共聚物,其中 VDF 大约为 50 摩尔%,HFP 大约为 50 摩尔%(交联位置是溴)以

外,用和实施例 2 相同的方法制造太阳能电池组件。

实施例 5

除了覆盖材料和实施例 2 的结构相同,把氟橡胶溶液涂覆在表面 303 上代替涂覆在光电元件 301 上之外,用与实施例 1 相同的方法制造太阳能电池组件。

比较实施例 1

为了更清楚地表明各实施例的效果,参考附图 5 说明比较实施例 1。

设置下述各部分,包括 EVA 薄层的表面填充物 502a(由 Mobay 制造,厚度为 $460\mu\text{m}$),用和上述相同的方法制造包含没压制形的 ETFE 膜的表面覆盖膜 503(厚度为 $50\mu\text{m}$),其中一个表面设置在光电元件 501 的光接收表面上;在背面,加强板 504 包括背面填充物 502b,502b 膜包含 EVA 薄层(由 Mobay 制造,厚度为 $460\mu\text{m}$),背面膜 503 由尼龙膜(由杜邦制造,商品名是 Darteck,厚度为 $63.5\mu\text{m}$)和 Galvarium 钢薄片(镀锌的钢薄片)组成;叠层的顺序是,表面覆盖膜(ETFE)503/表面填充物(EVA)502a/光电元件 501/背面填充物(EVA)502b/背面覆盖膜(尼龙)503/背面填充物(EVA)502b/加强板(钢薄片)506。通过在真空叠制设备中进行叠压,实现装配,采用也实施例 1 相同的方法进行弯曲操作,以便获得太阳能电池组件。

比较实施例 2

在实施例 1 的情况中,用含 66%的氟、约 80 摩尔%的 *VDF* 的 20 摩尔%的 *HFP* 的 *VDF-HFP* 共聚物氟橡胶(交联位置为溴)代替含 60%的氟、约 80 摩尔%的 *VDF* 和 20 摩尔%的 *HFP* 的 *VDF-HFP* 共聚物氟橡胶(交联位置为碘)。此外,用交联剂进行交联,作为交联剂,使用的是 6 重量份氢氧化钙和 3 重量份 *N, N-di-cyanamylidene-1,6-己二胺*/100 重量份氟橡胶。其它工艺和实施例 1 相同,由此制成太阳能电池组件。

比较实施例 3

在实施例 2 情况中,不添加交联剂,除此之外,重复实施例 2,以获得太阳能电池组件。

用下述术语说明由实施例 1—5 和比较实施例 1—3 制造的太阳能电池组件。结果示于表 1。

(1)转换效率

要用 AM1.5 光源,确定组件的转换效率。用关于比较实施例 1 设定的转换效率的相对值,说明转换效率。

(2)阻燃性

用温度为 750 度燃烧气体火焰,燃烧组件 10 分钟,然后拿走火焰,观察组件的可燃性。当移去火焰后,如果燃烧的面积小,并且立刻熄灭组件的火焰,则判定为“好(G)”,在移去火焰后,如果燃烧面是 1 米长以上,或没有观察到自己熄灭的,判定为“差(P)”,如果在(G)和(P)之间,则判定为“一般(F)”。

(3)耐气候性

把太阳能电池组件放潮湿循环气候—氧(O)—测量仪器中,循环进行加速气候试验、或者光照和降雨,在5000小时后,观察外部特性的变化,如果没观察到变化,判定为“好(G)”。

(4)耐热性

把太阳能电池件放在150℃的大气环境下,经过24小时,观察外部特性的变化。如果没有变化,则判定耐热性为“好(G)”。

(5)耐蠕变

把太阳能电池件垂直地放入100℃的炉子中,时间为一周。观察组件是否产生蠕变或龟裂,如果观察到蠕变或龟裂则耐蠕变为“差(P)”,没有上述现象发生,则为“好(G)”。

(6)温度循环

温度循环包括:—40℃,一小时,90℃,一小时,重复50次,然后观察外部特性变化,如没变化则判定温度循环为“好(G)”。

(7)温度湿度循环,

温度湿度循环包括,—40℃,一小时,在85℃下,相对湿度为85%,4小时,重复20次。然后观察太阳能电池组件外部特性变化,如果没变化,则判定温度湿度循环为“好(G)”。

(8)耐湿度性

把太阳能电池组件放在大气环境,温度为85℃,相对湿度为85%,用太阳能模拟器照射;在接收光面照射伪太阳光,24小时后,

借助于转换效率相对降低的情况,评价太阳能电池的特性;但是注意排除光电元件的光退化,然后进行评价。

表 1

	转换 效率	耐燃 性	耐气 侯性	耐热 性	耐腐 变性	温度 循环	温度 湿度 循环	耐温 性
实施例 1	1.05	○	○	○	○	○	○	0.02
实施例 2	1.05	○	○	○	○	○	○	0.02
实施例 3	1.06	○	○	○	○	○	○	0.02
实施例 4	1.06	○	○	○	○	○	○	0.02
实施例 5	1.05	○	○	○	○	○	○	0.02
比较实施例 1	1	×	○	EVA 变黄	○	○	○	0.37
比较实施例 2	0.81	○	○	○	○	○	○	0.05
比较实施例 3	0.94	○	○	○	×	○	○	0.02

由表 1 可见, 实施例 1 至实施例 5 的太阳能电池组件, 具有由氟橡胶交联产品形成的填充物, 其由偏氟乙烯和六氟丙烯制成, 上述组件在耐燃性方面很好; 通过观察试验可以知道, 该组件在耐气候性和耐热性方面也是非常好, 在那里没有变黄, 模糊不清, 和使树脂变形。而且, 在高温蠕变试验中, 交联的氟橡胶显示出很好的特性。在假设用于恶劣室外环境的温度循环和温度湿度循环试验中, 没有观察到外部特性的变化。由于最大地限制了湿气对元件的影响、防止了转换效率的降低, 使氟橡胶在耐湿性方面显示了很好的效果。

相反, 比较实施例 1, 采用了常规条件适用的 EVA, 通过上述恶劣实验, 看到其可燃性非常高; 在比较实施例 1, 通过试验可知, 即使加厚也没有实现耐燃性。由于受热和低的耐湿性、存在显著变黄的问题。在比较实施例 1, 其耐燃性和耐热性比其它实施例差。

在比较实施例 2, 在试验氟橡胶时, 溴是交联的位置, 交联聚胺的氟橡胶的初始转换效率是低的。

在比较实施例 3, 使用没交联的橡胶, 虽然在耐气候性实验没有观察到变质, 在循环实验中没看到界面龟裂, 但其耐蠕变性是差的; 在高温树脂容易变形和蠕变, 在叠压成形后, 其形状难以保持。因此, 把交联的氟橡胶用作太阳能电池组件的填充物必须交联。

按照本发明的太阳能电池和它的产品不受上述各实施例的限制, 在不脱离本发明的范围和构思的情况下, 可以进行各种变化。

按照本发明的太阳能电池组件,其中,在光电元件的入射光表面有覆盖材料,它由两层组成,一层是透明填充物,另一层是在填充物的上表面设置的透光薄层,其中,该填充物由交联的多组分共聚物组成,其中含氟 60 至 80%,并包含偏氟乙烯和六氟丙烯作为主要成分;而表面薄层包括含氟量为 40—60% 的一层膜。因此,常规应用中存在的一个问题包括耐燃性,耐气候性,耐热性及耐蠕变性中表面覆盖材料长期可靠性,实质上得到改善。

图 1

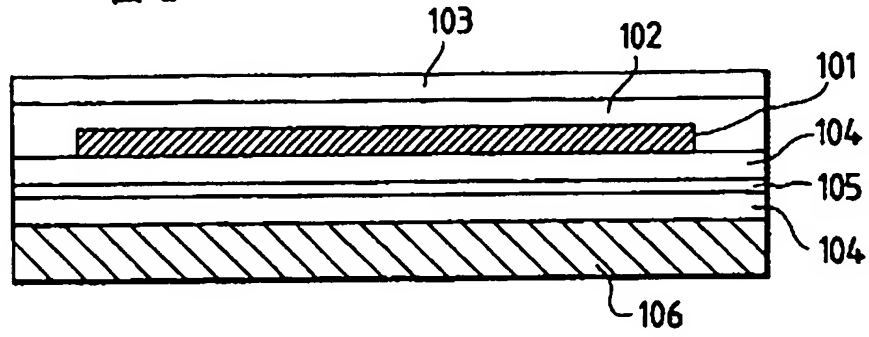


图 2 A

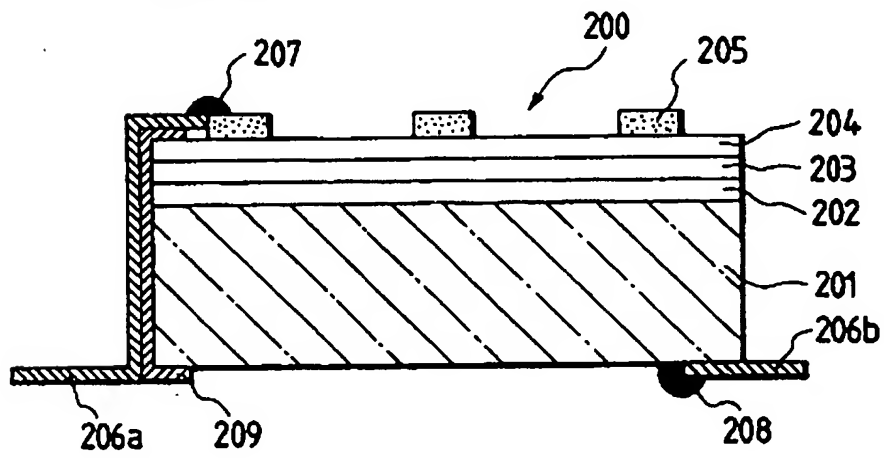


图 2 B

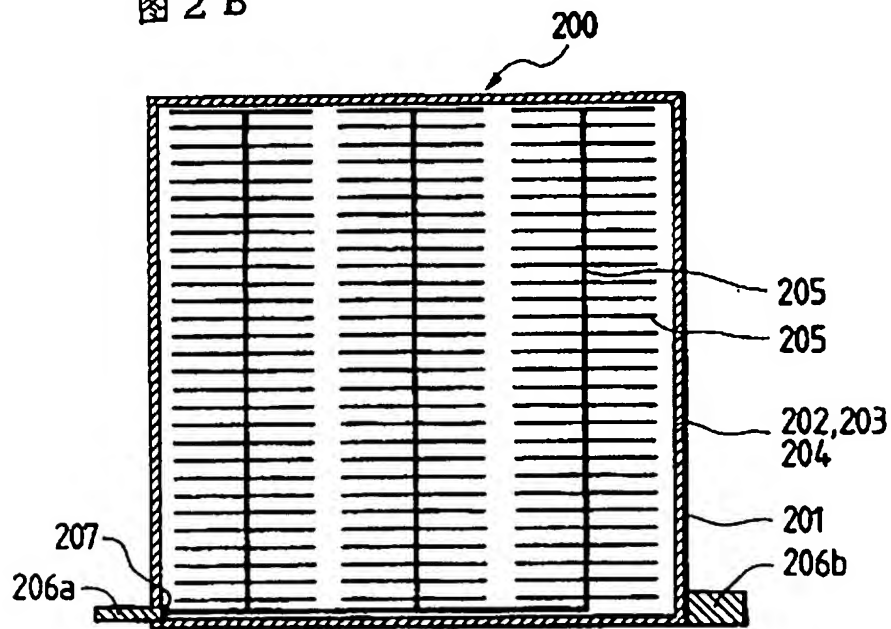


图 3

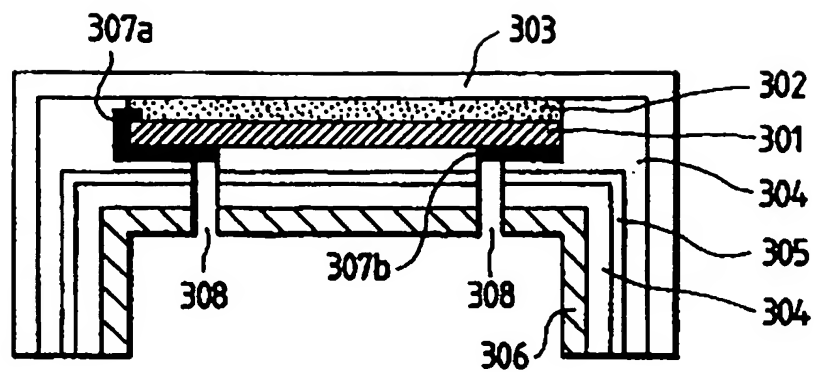


图 4

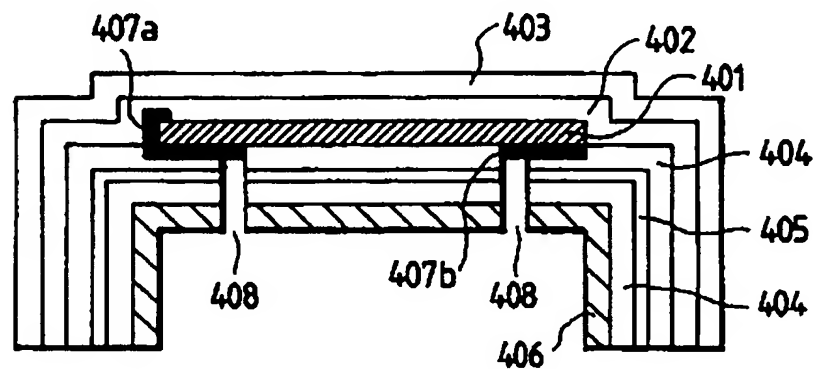


图 5

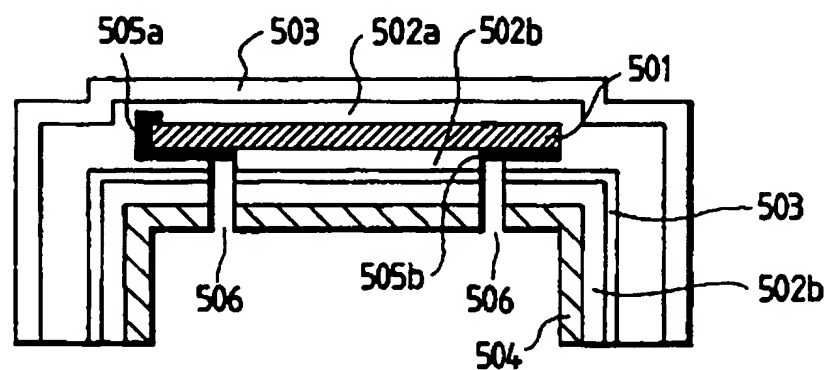


图 6

